

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-360842**
(43)Date of publication of application : **14.12.1992**

(51)Int.Cl. C07C 15/24
B01J 29/08
B01J 29/10
C07C 2/70
C07C 2/86
// C07B 61/00

(21)Application number : **03-163537** (71)Applicant : **INUI SATOYUKI
KANSAI COKE & CHEM CO LTD**
(22)Date of filing : **07.06.1991** (72)Inventor : **INUI SATOYUKI
ISHIGAKI YOSHIAKI
TAKEUCHI MASAMI**

(54) PRODUCTION OF MONO-OR/AND DIALKYLNAPHTHALENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially and advantageously produce mono- or/and dialkylnaphthalenes from naphthalene or/and a monoalkylnaphthalene and an alkylating agent by using a specific metal-containing faujasite type zeolite.
CONSTITUTION: Naphthalene or/and a monoalkylnaphthalene and an alkylating agent are brought into contact with zeolite as a catalyst to produce mono- or/and dialkylnaphthalenes. In the process, a meal-containing faujasite type zeolite in which an iron family or a titanium family metal (A) is contained in a form that Al constituting the crystal skeleton is partially substituted therewith and a platinum group metal (B) is introduced into ion exchange sites of the zeolite by ion exchange is used as the aforementioned zeolite.

LÉGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-360842

(43)公開日 平成4年(1992)12月14日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I
C 07 C 15/24 8619-4H
B 01 J 29/08 Z 6750-4G
29/10
C 07 C 2/70
2/86

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-163537
(22)出願日 平成3年(1991)6月7日

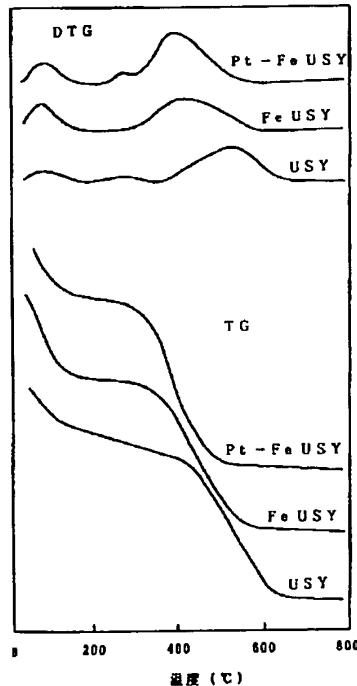
(71)出願人 000156547
乾 智行
京都府宇治市羽戸山1丁目5-43
(71)出願人 000156961
関西熱化学株式会社
兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地
(72)発明者 乾 智行
京都府宇治市羽戸山一丁目5-43
(72)発明者 石垣 喜章
兵庫県三木市志染町東自由が丘2丁目412
番地
(72)発明者 武内 正己
兵庫県芦屋市高浜町9-2-1331
(74)代理人 弁理士 大石 征郎

(54)【発明の名称】モノまたは/およびジアルキルナフタレンの製造方法

(57)【要約】

【目的】特定の金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いることにより、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とから工業的に有利にモノまたは/およびジアルキルナフタレンを製造することを目的とする。

【構成】ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とを触媒としてのゼオライトと接触させてモノまたは/およびジアルキルナフタレンを製造するにあたり、上記ゼオライトとして、鉄族またはチタン族の金属(A)がゼオライトの結晶骨格を構成するA1の一部を置換する形で含有されており、白金族金属(B)がゼオライトのイオン交換サイトにイオン交換により導入されている金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ナフタレンまたは／およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とを触媒としてのゼオライトと接触させてモノまたは／およびジアルキルナフタレンを製造するにあたり、上記ゼオライトとして、鉄族またはチタン族の金属(A) および白金族金属(B) の双方を含有する金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いることを特徴とするモノまたは／およびジアルキルナフタレンの製造方法。

【請求項2】金属含有フォージャサイト型ゼオライト中において、鉄族またはチタン族の金属(A) はゼオライトの結晶骨格を構成するAl の一部を置換する形で含有されており、白金族金属(B) はゼオライトのイオン交換サイトにイオン交換により導入されている請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ナフタレンまたは／およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とを、触媒としてのゼオライトと接触させて、モノまたは／およびジアルキルナフタレンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

〈ゼオライト〉ゼオライトには、結晶性アルミノシリケートの一種であるフォージャサイト型ゼオライト、結晶性シリケートの一種であるZSM-5をはじめ、多種多様のものがある。

【0003】〈フォージャサイト型ゼオライト〉結晶性アルミノシリケートの一種であるフォージャサイト型ゼオライトは、三次元細孔構造を持ちかつ芳香族化合物分子がちょうど取り抜けることのできる細孔を有することから、ナフタレン、モノアルキルナフタレン等の芳香族炭化水素のアルキル化触媒として利用できることが知られている。(たとえば、特開昭63-14739号公報、特開昭63-230645号公報、特開平1-245855号公報、特開平1-246230号公報参照)

【0004】特開昭63-14738号公報には、フォージャサイト型ゼオライトとして脱アルミニナ処理したものを用い、ナフタレンやモノアルキルナフタレンのアルキル化を行うことが示されている。

【0005】フォージャサイト型ゼオライト(特にY型ゼオライト)を金属で修飾する方法についても、いくつかの検討が行われている。

【0006】たとえば、特開昭63-8344号公報には、HY型、脱アルミニウム処理HY型、アルカリ金属Y型、アルカリ土類金属Y型、希土類金属Y型または8族金属Y型のY型ゼオライトを用いて、モノアルキルナフタリンと低級アルコールとからジアルキルナフタリンを製造する方法が示されている。この公報の2頁下段左

欄の説明によれば、HY型または脱アルミニウム処理HY型はY型ゼオライトを酸処理することにより調製され、アルカリ土類金属Y型、希土類金属Y型または8族金属Y型は、これらの金属のイオンとイオン交換するか含浸することにより調製されるとしてあり、その実施例3では希土類金属交換Y型ゼオライト、実施例4ではHY型ゼオライトに硝酸ニッケルを真空含浸したのち、乾燥、焼成したゼオライト、比較例4～5では希土類金属交換X型ゼオライトをそれぞれ使用している。

10 【0007】シンポジウム「触媒研究、产学の接点を探る」予稿集の18～19頁には、フォージャサイト型ゼオライトに属するY型ゼオライトのNaをLa、Ce、Nd等の希土類金属あるいはアルカリ土類金属でイオン交換することによって細孔径を調節したものを、ナフタレンのアルキル化反応に利用することが示されている。

【0008】また、「CHEMISTRY LETTERS, 1986」の1213頁には、(a) HY型ゼオライトを硝酸鉄(III)水溶液で処理することにより脱アルミニウムを行なながらFeを担持させた鉄ゼオライト、(b) 硝酸鉄(II)水溶液で処理することによりイオン交換サイトに鉄を担持させた鉄イオン交換ゼオライト、(c) 水酸化鉄をゼオライト上に沈着させた沈着鉄ゼオライトをそれぞれ用いて、トルエンの不均化反応における触媒活性を検討した結果が示されており、特に硫化水素および水素混合ガス気流中において、(a)の鉄ゼオライトのトルエンに対する不均化活性が飛躍的に向上することが述べられている。

【0009】上述のフォージャサイト型ゼオライトに属するX型ゼオライトは、典型的には

30 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\text{SiO}_2/6\text{H}_2\text{O}$
の組成を有し(Si/Al原子比は1.25)、その合成時の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は3～5、結晶化反応温度は100℃前後である。

【0010】また、同じくフォージャサイト型ゼオライトに属するY型ゼオライトは、典型的には

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/4.8\text{SiO}_2/8\text{H}_2\text{O}$
の組成を有し(Si/Al原子比は2.4)、その合成時の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は8～20、結晶化反応温度は100℃前後である。

40 【0011】特開昭61-21911号公報の従来法の説明の個所にも、一般にフォージャサイト型ゼオライトは酸化物モル組成で、

$(0.9 \pm 0.2)\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/x\text{SiO}_2/w\text{H}_2\text{O}$
(Mはここではアルカリ金属陽イオン、xは2.5～6、wは6～9)で表わされることが示されている。

【0012】なおこの特開昭61-21911号公報の発明は、シリカ源、アルミナ源およびアルカリ源よりなる原料混合物を加熱・結晶化してフォージャサイト型ゼオライトを製造するに際し、予めケイ酸アルカリ水溶液、アルミニ酸アルカリ水溶液および水酸化アルカリ水

50

3

溶液を混合し熟成して得られる透明な液相物質を、該原料混合物中に存在させるようにしたものである。

【0013】〈ZSM-5〉一方、結晶性シリケートの一種であるZSM-5は、典型的には

(0-20)Al₂O₃/0(0-20)Al₂O₃/100SiO₂

の組成を有し(Si/Al原子比は1.5以上)、その合成時のSiO₂/Al₂O₃モル比はたとえば1.80、結晶化反応温度は150°C前後である。

【0014】特開昭57-196719号公報には、シリカ源、遷移金属および/またはアルミナ源、アルカリ源、水およびジグリコールアミンを含有する反応混合物をつくり、この混合物を結晶性シリケートが生成するに至る時間および温度で加熱することからなる結晶性シリケートの製造方法について開示があり、遷移金属についてはFe、Ni、Co、Rh、Ru、Pd、La、Ce、Ti、V、Cr、Nb、Taが用いられるとしている。ジグリコールアミンの使用は、遷移金属の種類に関係なく結晶度を高くし、触媒活性を向上させるためである。なお実施例1には、水ガラスよりなるA液に、水と塩酸の混合物中に塩化第二鉄と硫酸アルミニウムを溶解したB液を添加し、さらにジグリコールアミンを添加して反応混合物を作り、この混合物を攪拌下に反応させて、有機化合物および結晶水を除いた組成が0.6Na₂O/0.45Fe₂O₃/0.55Al₂O₃/77SiO₂である結晶性シリケートを製造した例が示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上にも述べたように、フォージャサイト型ゼオライトはナフタレン、モノアルキルナフタレン等の芳香族炭化水素のアルキル化触媒として知られているが、結晶内にラージゲージを有しているため目的物の選択性は余り高くはない上、そのゲージ内でコーカスの析出あるいは分子径の大きな分子の吸着が起こり、反応活性の劣化を起こしやすい。

【0016】Y型ゼオライトを事後に金属で修飾する方法は、上述のラージゲージを縮小して選択性を向上させようとするものであるが、上述の特開昭63-8344号公報やシンボジウム「触媒研究、産学の接点を探る」予稿集に記載の方法、つまりアルカリ土類金属または希土類金属を用いてY型またはX型ゼオライトをイオン交換したり、HY型ゼオライトに硝酸ニッケルを真空含浸する方法は、選択性の向上に限度があり、工業化にはなお改良を行う余地がある。加えてアルカリ土類金属でイオン交換するときには、イオン交換により導入した金属が触媒の再生時にBaCO₃等に変換するため、再使用が不可能になるという問題点がある。

【0017】また、「CHEMISTRY LETTERS, 1986」に記載の(a)、(b)、(c)の方法は、分子量の小さいトルエンの不均化反応にかかるものであることから他の有機化合物に対してどのような作用を有するかが判断できない上、硫酸水素/水素混合ガス中ではトルエンの不均化反

4

応の転化率が大きいものの水素気流下での転化率が小さいことから、水素ガス気流下あるいは水素を用いないときに他の有機化合物に対して好ましい転化率、選択性を示すかどうかはわからない。

【0018】特開昭57-196719号公報には、予め反応混合物中に遷移金属を配合して反応させる方法が示されているが、これは結晶性「シリケート」であるZSM-5に関するものであり、結晶性「アルミノシリケート」であるフォージャサイト型ゼオライトを得ることを目的とする本発明とは直接の関係がない。また結晶性シリケートを用いたときは、たとえ遷移金属を導入しても、ナフタレン、モノアルキルナフタレン等の芳香族炭化水素のアルキル化反応における選択性が小さい。

【0019】本発明は、このような背景下において、特定の金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いることにより、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とから工業的に有利にモノまたは/およびジアルキルナフタレンを製造する方法を提供することを目的とするものである。

20 【0020】

【課題を解決するための手段】本発明のモノまたは/およびジアルキルナフタレンの製造方法は、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とを触媒としてのゼオライトと接触させてモノまたは/およびジアルキルナフタレンを製造するにあたり、上記ゼオライトとして、鉄族またはチタン族の金属(A)および白金族金属(B)の双方を含有する金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いることを特徴とするものである。

30 【0021】以下本発明を詳細に説明する。

【0022】原料

本発明においては、出発原料としてナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンを用いる。このうちモノアルキルナフタレンとしては、メチルナフタレン、エチルナフタレン、プロピルナフタレン、ブチルナフタレンなどの炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル基を有する低級モノアルキルナフタレンがあげられ、特にモノメチルナフタレンが重要である。

40 【0023】アルキル化剤としては、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールなどの炭素数1~4の低級アルコール、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの炭素数1~4の低級オレフィンが用いられ、両者を比較すると低級アルコールの方が実際的である。

【0024】触媒

そして本発明においては、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤とを反応させる触媒として、鉄族またはチタン族の金属(A)および白金族金属(B)の双方を含有する金属含有フォージャサイト型ゼオライトを用いる。鉄族金属の例はFe、Co、Ni、チタン族金属の例はZr、白金族金属の例はPt、

5

Pd、Ru、Rh である。これらの中では、鉄族またはチタン族の金属(A) がFe、白金族金属(B) がPt である場合が特に重要である。

【0025】鉄族またはチタン族の金属(A) および白金族金属(B) の双方を含有する金属含有フォージャサイト型ゼオライトにあっては、鉄族またはチタン族の金属(A) はゼオライトの結晶骨格を構成するAl の一部を置換する形で含有されていることが望ましく、白金族金属(B) はゼオライトのイオン交換サイトにイオン交換により導入されていることが望ましい。このような金属含有フォージャサイト型ゼオライトは、たとえば次に述べる方法により製造される。

【0026】その一つは、別途製造したフォージャサイト型ゼオライトあるいは市販のフォージャサイト型ゼオライトの結晶骨格を構成するAl の一部を事後に鉄族またはチタン族の金属(A) で置換し、該置換操作と同時にあるいは該置換操作後の適当な段階で、さらにゼオライトのイオン交換サイトに白金族金属(B) をイオン交換により導入する方法である。

【0027】この方法においては、フォージャサイト型ゼオライトを鉄族またはチタン族の金属(A) の化合物(たとえば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性塩) の水溶液に懸濁させて加熱下に攪拌し、ついで遠心分離などの手段により固液分離し、さらに充分に水洗を行ってから、乾燥、焼成を行う。これにより、結晶骨格を構成するAl の一部が鉄族またはチタン族の金属(A) で置換される。ゼオライトを金属(A) の化合物の水溶液に懸濁させるに際し該水溶液に白金族金属(B) の水溶性化合物(たとえばアミン錯塩) を共存させておくと、白金族金属(B) によるイオン交換も同時に達成できる。白金族金属(B) によるイオン交換は、結晶骨格を構成するAl の一部を鉄族またはチタン族の金属(A) で置換する工程の任意の段階で行うこともでき、置換後さらに乾燥、焼成を行ってから実施することもできる。

【0028】他の一つは、ゼオライト製造工程の当初に鉄族またはチタン族の金属(A) の化合物を配合することにより結晶骨格を構成するAl の一部が鉄族またはチタン族の金属(A) で置換されたフォージャサイト型ゼオライトを得、ついで該ゼオライトのイオン交換サイトに白金族金属(B) をイオン交換により導入する方法である。

【0029】この方法にあっては、まず、シリカ源、アルミナ源およびアルカリ源と共に、鉄族またはチタン族の金属(A) の化合物(たとえば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性塩) を配合した混合物を調製する。シリカ源としては、ゼオライト合成に使用されるもの、たとえば、シリカ粉末、コロイド状シリカ、水ガラス、ケイ砂、含水固体ケイ酸などが用いられる。アルミナ源としては、硫酸アルミニウム、アルミニン酸ナトリウム、アルミニン酸カリウム、塩化アルミニウム、活性アルミナなどが用いられる。アルカリ源としては、水酸化ナトリウ

6

ム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウムなどが用いられるが、シリカ源やアルミナ源としてアルカリ金属塩を用いるときは、そのアルカリ金属をアルカリ源として利用することもできる。

【0030】混合物の組成は、モル比で、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9-15$$

$$\text{M}'_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5-5$$

$$\text{M}_2\text{O}/\text{M}'_2\text{O} = 30-55$$

$$\text{M}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.001-0.15$$

10 (ただし、M' はアルカリ金属、M は鉄族またはチタン族の金属、M_nO_m は金属Mの酸化物型であってmおよびnは正の整数) に設定することが好ましく、組成がこの範囲からはずれるときは目的とする金属含有フォージャサイト型ゼオライトが得られない。

【0031】混合物の調製に際しては、シリカ源およびアルカリ源の混合水溶液中に攪拌下にアルミナ源および鉄族またはチタン族の金属(A) の化合物の水溶液を混合する方法、シリカ源の水溶液中に攪拌下にアルミナ源、アルカリ源および鉄族またはチタン族の金属(A) の化合物の水溶液を混合する方法などが好適に採用される。

【0032】上記混合物をフォージャサイト型ゼオライトが生成する条件下に加熱、結晶化することにより、目的とするフォージャサイト型ゼオライトが得られる。

【0033】この場合、まず主原料混合物を加温反応させてスラリー状物質とした後、遠心分離および水洗を行ってゲル状物質を得、このゲル状物質を摩碎して微細ゲル状物質としてから、水を加えてスラリーとなし、このスラリーに別途準備した結晶化促進剤を混合して結晶化30 に供するようにすることも好ましい。ここで結晶化促進剤としては、上述のシリカ源、アルミナ源およびアルカリ源よりなる混合水溶液を熟成したものが特に好ましく、そのほか、微粉末固体シリカ、微粉末ゼオライトなどを用いることができる。なお結晶化促進剤を用いるときは、それが最終ゼオライト中に組み込まれることを加味して主原料混合物組成を定めるべきである。

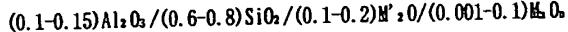
【0034】混合物調製時の温度は30~80℃程度とすることが好ましい。結晶化促進剤がシリカ源、アルミナ源およびアルカリ源よりなる混合水溶液であるときは、その結晶化製剤の温度も30~80℃程度であることが望ましい。

【0035】結晶化反応温度は70~110℃程度、殊に90~100℃程度とすることが望ましく、温度が余りに高いと結晶化反応がはやすぎて鉄族またはチタン族金属(A) が所期の骨格位置に入らないことがあり、一方温度が余りに低いと結晶化が円滑に進行しない。また、結晶化反応時間は8~48時間程度が適当であり、反応時間が短かすぎると結晶化が不充分となり、反応時間が長すぎると、一度骨格に入った金属(A) が追い出された50 りすることがある上、生産性の点で不利となる。

7

【0036】結晶生成後は固液分離を行い、充分に水洗してから乾燥させる。これにより目的とする結晶物が得られる。

【0037】得られた結晶物に対しては、空気雰囲気下*



(ただし、M' はアルカリ金属、M は鉄族またはチタン族の金属、M₂O_n は金属Mの酸化物型であってmおよびnは正の整数、かっこ内の数値はモル組成) である金属含有フォージャサイト型ゼオライトが得られる。

【0038】そして通常は、その焼成物に対し酸処理を行って水素型にするか、NH₄⁺型にした後、空气中で焼成して水素型にするか、焼成物に対してイオン交換を行ってNH₄⁺型に変換した後、さらに水蒸気雰囲気下に500～900℃程度の温度で10分～3時間程度水蒸気雰囲気下で焼成することにより水素型とする。水蒸気雰囲気下で焼成することは、若干の脱Al₂O₃が生じて結晶がわずかに変形し、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンのアルキル化の点で好ましいものとなる。

【0039】上述の焼成物または水素型にしたゼオライトに、白金族金属(B)によるイオン交換を行えば、目的とする金属含有ゼオライトが得られる。

【0040】反応条件

アルキル化反応は、気相または液相のいずれで行うことも可能であるが、通常は液相で行うことが多い。反応を0.5kg/cm²G以上の水素加圧下に行なうようにすると、触媒の寿命が向上する傾向がある。反応に際しては、反応管、加圧固定床反応器などを用いた固定床反応装置のほか、流動床反応装置や移動床反応装置を用いることもできる。

【0041】固定床反応装置を用いる場合は、反応管に触媒としての金属含有フォージャサイト型ゼオライトを充填し、必要に応じて空気、空素などの気流中で200～500℃程度の温度で加熱して触媒を安定化させ、その後、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンとアルキル化剤、さらには必要に応じてデカリン、ビシクロヘキシルなどの飽和脂環式炭化水素を添加したものを上記の反応管に供給し、触媒と接触させてアルキル化反応させる。飽和脂環式炭化水素の添加は触媒の活性低下を防止するのに有効である。

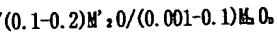
【0042】ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンの供給量は、触媒単位重量当り(WHSV)に換算して0.5～20hr⁻¹、殊に1～15hr⁻¹とするのが通常である。

【0043】アルキル化剤の供給量は、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレン1重量部に対しあおよそ1～10重量部程度、殊に1～3重量部程度とする。アルキル化剤の割合が余りに少ないとアルキル化度が不足し、一方余りに多いとトリアルキルナフタレンなどの副生成物が多くなる。

【0044】反応温度は、150～500℃、好ましく

8

*に300～700℃、殊に350～600℃程度の温度条件にて20分～5時間程度焼成を行う。これにより、酸化物組成が



は200～400℃、殊に250～350℃とする。反応圧力は、常圧、減圧、加圧のいずれであってもよいが、常圧または10kg/cm²Gまでの加圧下に行なうのが操作および装置の点から有利である。

【0045】

【作用および発明の効果】ジメチルナフタレンには種々の異性体が存在するが、の中でも2, 6-ジメチルナフタレンが有用である。2, 6-ジメチルナフタレンを酸化すると、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸が得られる。このジカルボン酸から得られるポリエステルは合成繊維やフィルムに広範な用途を有している。

【0046】本発明においては、鉄族またはチタン族の金属(A)および白金族金属(B)の双方を含有する金属含有フォージャサイト型ゼオライトを触媒として用いていける。この触媒にあっては、上記の金属(A)により一般的のフォージャサイト型ゼオライトの有するラージゲージが縮小されている上、イオン交換サイトが白金族金属(B)により修飾されているので、ナフタレンまたは/およびモノアルキルナフタレンのアルキル化触媒として用いた場合、原料の転化率(反応率)が高く、目的物(たとえばジメチルナフタレンの場合は2, 6-体)の収率も高い。加えて、入手しやすいナフタレン(国内のナフタレン生産量は25万トン/年、メチルナフタレン生産量は2～3千トン/年)を原料にしても高活性にアルキル化反応を行うことができ、副生成物(β-メチルナフタレンやα-メチルナフタレン)のリサイクルを考えた場合には、その副生成物に対しても高活性にアルキル化ができる。また、触媒の再生がゼオライト構造を破壊しないような低温でできるという作用効果も奏され、工業化に適している。

【0047】そのほか本発明は、触媒単位重量当りの原料供給重量(WHSV)を高くとることができること、反応条件(温度、圧力)が緩和されていること、触媒が固体(粒状)であるため固定床流通式反応装置を使用できること、反応生成物と触媒の分離が不要であること、飽和脂環式炭化水素を添加しない場合でも触媒の劣化が小さいこと、細孔内に目的金属の酸化物が残存したり、ゼオライトゲージ内にコークの析出が生じたりするおそれがないことなどの効果も奏する。

【0048】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。使用した水はいずれもイオン交換水である。

【0049】〈触媒の製造〉

触媒製造例1

50 超安定性Y型ゼオライト(東ソー株式会社製のHSZ-

330HUA) 10gを0.05Nのテトラアンミン塩化白金(II)と0.3Nの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液300mlに懸濁させた。これを80℃で1時間攪拌した後、遠心分離し、充分にイオン交換水で水洗した。次に100℃で一昼夜乾燥後、空気中で540℃、3時間の条件で焼成することにより、白金イオン交換-鉄含有ゼオライトを得た。これを26~42メッシュの粒度にそろえた。

【0050】この白金イオン交換-鉄含有ゼオライトの Fe_2O_3 含有量は11.6重量%、Pt含有量は1.4重量%であった。

【0051】触媒製造例2

0.3N- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に代えて0.3N-Zr(NO_3)₄水溶液を用いたほかは触媒製造例1を繰り返し、白金イオン交換-ジルコニウム含有ゼオライトを得た。この白金イオン交換-ジルコニウム含有ゼオライトの Zr_2O_4 含有量は5.3重量%、Pt含有量は1.2重量%であった。

【0052】触媒製造例3

硫酸アルミニウム51gを水100gに溶解させた水溶液と、硝酸鉄18.6gを水40gに溶解させた水溶液とを混合し、A液とした。ケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス3号)207gと、水酸化ナトリウム5.8gを水152gに溶解させた水溶液とを混合し、B液とした。A液およびB液を60℃に加熱し、B液をホモジナイザー攪拌器で攪拌しながらそこにA液を添加し、反応を開始させた。反応開始後30分間攪拌を続けてスラリー状物質を得た。このスラリー状物質を遠心分離器を用いてゲル状物質と水とに分離し、分離したゲル状物質に水を加え、再び遠心分離を行うと共に、洗浄液中に SO_4^{2-} が検出されなくなるまで水洗を繰り返した。ついで、得られたゲル状物質をらかい機を用いて磨碎し、微細ゲル状物質を得た。

【0053】一方、アルミニ酸ナトリウム8gを水22gに溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム28gを水44gに溶解した水溶液とを混合し、30℃に保った。この混合液に、同様に30℃に保ったケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス3号)82.8gを加え、ゆっくり攪拌しながら40℃に昇温してこの温度に60分間保って熟成し、結晶化促進剤としての水溶液(C液)を調製した。

【0054】先に得た微細ゲル状物質100g(水分71.4重量%)に水63gを加え、ホモジナイザー攪拌器で充分に攪拌しながら、上記で調製したC液を53g加え、30分間攪拌して結晶化用スラリーを得た。この結晶化用スラリーをフッ素樹脂製の密閉式容器に入れ、95℃の恒温器の中で24時間静置し、結晶化させた。結晶化終了後、遠心分離器で固液を分離し、充分に水洗後、110℃で乾燥させた。結晶化促進剤を含めた混合物の組成は、モル比で、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 43$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.017$$

となる。

【0055】得られた結晶物のX線回折図から、この結晶物がフォージャサイト型ゼオライトであることが確認できた。

【0056】次に、上記で得た結晶物を空気雰囲気下において540℃で3時間焼成した。焼成後の酸化物組成は、

$$0.122\text{Al}_2\text{O}_3/0.719\text{SiO}_2/0.143\text{Na}_2\text{O}/0.017\text{Fe}_2\text{O}_3$$

であった。

【0057】この焼成物につき1N-NH₄NO₃溶液を用いて80℃でイオン交換を2回行った後、遠心分離器で固液分離し、110℃で乾燥させた。

【0058】得られたNH₄型結晶物を水蒸気雰囲気下に700℃で1時間焼成した後、再び1N-NH₄NO₃溶液を用いて上記と同じ条件でイオン交換を行った後、水蒸気雰囲気下において上記と同じ条件で焼成を行った。これにより、水素型の鉄含有ゼオライトが得られた。

20 【0059】この鉄含有ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は4.9、Na₂O含有量は0.8重量%、 Fe_2O_3 含有量は4.8重量%であった。

【0060】得られた鉄含有ゼオライトのESR(電子スピン共鳴)スペクトル分析の結果、この鉄含有ゼオライトには遊離の Fe_2O_3 が実質的に存在していないことがわかった。

【0061】上記で得た水素型鉄含有ゼオライト10gを、0.05Nのテトラアンミン塩化白金(II)と0.3Nの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液300ccを用いて80℃、1時間処理するイオン交換操作を1回繰り返した後、110℃で乾燥し、さらに空気雰囲気下において540℃で3時間焼成を行い、白金イオン交換-鉄含有ゼオライトを得た。これを26~42メッシュに揃えた。

【0062】この白金イオン交換-鉄含有ゼオライトの Fe_2O_3 含有量は18.9重量%、Pt含有量は1.2重量%であった。

【0063】触媒製造例4(比較例)

超安定性Y型ゼオライト(東ソー株式会社製のHSZ-330HUA)を26~42メッシュに造粒して用いた。

【0064】触媒製造例5(比較例)

0.05Nのテトラアンミン塩化白金(II)と0.3Nの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液300mlに代えて、0.3Nの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液300mlを用いたほかは触媒製造例1を繰り返した。

【0065】触媒製造例6(比較例)

触媒製造例4の超安定性Y型ゼオライト10gに対し、0.05Nのテトラアンミン塩化白金(II)の水溶液300ccを用いて80℃、1時間処理するイオン交換操作を1回

50 繰り返した後、110℃で乾燥し、さらに空気雰囲気下

において540°Cで3時間焼成を行い、Pt含有量1.6重量%の白金イオン交換ゼオライトを得た。これを2.6~4.2メッシュに揃えた。

【0066】(アルキル化反応)

実施例1~3、比較例1~3

上記で得た触媒1.5gをステンレス鋼製加圧固定床反応器に充填し、触媒層を窒素気流中で300°Cにした。この温度に2時間保った後、圧力5kg/cm²G、導入量3.0ml/minの水素気流に切り換え、β-メチルナフタレンと*

*メタノールとの重量比で1:1の混合物5.4gを液体ポンプで供給し、反応させた。

【0067】反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析(面積比による定量分析)した結果は、次の表1の通りであった。Nとあるのはナフタレン、MNとあるのはメチルナフタレン、DMNとあるのはジメチルナフタレン、2,6-体選択率とあるのは2,6-体グループの選択率である。

【0068】

表1

使用触媒	反応時間	β-MNの転化率	生成物の組成			DMN中の2,6-体選択率
			N	α-MN	DMN	
実施例1 製造例1	4hr	31.7%	3.6%	10.8%	58.7%	30.5%
	6hr	31.3%	3.2%	10.4%	58.5%	30.1%
実施例2 製造例2	6hr	26.5%	3.8%	10.1%	56.3%	28.6%
実施例3 製造例3	3hr	27.2%	3.7%	11.2%	57.5%	31.8%
比較例1 製造例4	3hr	11.1%	11.1%	11.3%	78.5%	30.5%
比較例2 製造例5	4hr	18.6%	2.6%	9.8%	60.6%	28.2%
	6hr	10.5%	2.4%	15.8%	67.8%	26.8%
比較例3 製造例6	3hr	17.1%	10.8%	12.2%	65.3%	29.7%

【0069】表1から、触媒製造例1~3で得た触媒を用いると、触媒製造例4~6で得た触媒を用いた場合に比し、β-メチルナフタレンの転化率が著しく高く、しかもジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率も好ましいことがわかる。また、触媒製造例4~6で得た触媒を用いた場合は、反応時間が長くなるとβ-メチルナフタレンの転化率が転化率が著減し、ジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率も低下するが、触媒製造例1~3で得た触媒を用いると、反応時間が長くなってもβ-メチルナフタレンの転化率の減少は※30

※ごくわずかであり、ジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率の減少もごくわずかであることがわかる。

【0070】実施例4、比較例4

β-メチルナフタレンとメタノールとの重量比で1:1の混合物5.4gに代えて、ナフタレンとデカリンとの重量比で1:1の混合物5.4gと、メタノール1.2gとをそれぞれ別々の液体ポンプで反応器に供給したほかは実施例1~3を繰り返した。結果を表2に示す。

【0071】

表2

使用触媒	反応時間	Nの転化率	生成物の組成			DMN中の2,6-体選択率
			N	α-MN	DMN	
実施例4 製造例1	4hr	75.8%	18.5%	21.8%	34.3%	28.4%
	6hr	74.1%	20.9%	22.9%	28.1%	26.1%
	8hr	72.7%	21.6%	23.7%	32.4%	26.2%
比較例4 製造例5	4hr	68.9%	24.9%	25.2%	40.9%	29.1%
	6hr	56.0%	28.4%	27.3%	32.5%	24.2%

【0072】表2から、触媒製造例1で得た触媒を用いると、触媒製造例5で得た触媒を用いた場合に比し、ナフタレンの転化率が明らかに高く、しかもジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率も好ましいことがわかる。また、触媒製造例5で得た触媒を用いた場合は、反応時間が長くなるとナフタレンの転化率が著減し、ジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率もかなり低下するが、触媒製造例1で得た触媒を用いると、反応時間が長くなってもナフタレンの転化率の減少は小さく、ジメチルナフタレン中の2,6-体グループの選択率の減少も小さいことがわかる。

【0073】(触媒の再生)

実施例5、比較例5~6

触媒製造例1、同4または同5で得た触媒1.5gをステンレス鋼製加圧固定床反応器に充填し、触媒層を窒素気流中で300°Cにした。この温度に2時間保った後、圧力5kg/cm²G、導入量3.0ml/minの水素気流に切り換え、ナフタレンとデカリンとの重量比で1:1の混合物5.4gと、メタノール1.2gとをそれぞれ別々の液体ポンプで反応器に供給し、6時間反応させた。

【0074】この6時間反応後の触媒につき、常温から800°Cにまで空気中で加熱して触媒表面に付着しているコークや高沸点物を焼く再生処理を行い、TGおよび

DTG曲線を求めた。結果を図1に示す。TG曲線とは

13

重量減少曲線であり、DTG曲線とは微分重量減少曲線である。図1中、Pt-Fe USYとあるのは触媒製造例1で得た触媒、USYとあるのは触媒製造例4で得た触媒、Fe USYとあるのは触媒製造例4で得た触媒をそれぞれ用いた場合である。

【0075】図1から、Pt-Fe USYは520℃、Fe USYは580℃、USYは640℃の点でコークス

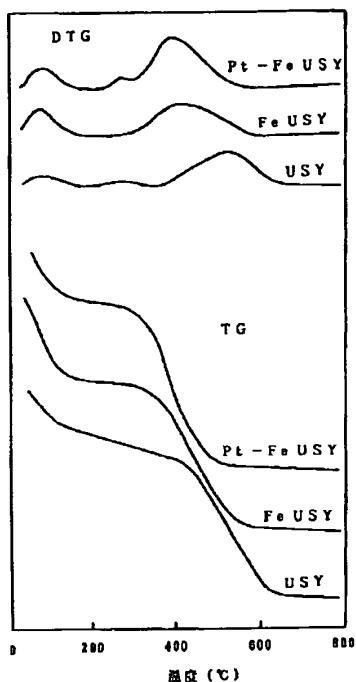
14

が離脱していることがわかる。すなわち、Pt-Fe USYは最もコークス焼成温度が低く、ゼオライト構造を破壊しない温度で再生できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】使用済み触媒の再生処理時におけるTGおよびDTG曲線を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

// C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号

300

F I

技術表示箇所